



ドイツ連邦共和国	1973	9	25	P2348177.8
1973	9	25		
1973	9	25		

請

# ① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 50-105748  
③公開日 昭50.(1975) 8.20  
②特願昭 49-109908  
②出願日 昭49.(1974) 9.24  
審査請求 有 (全7頁)

庁内整理番号

6843 48  
6692 48  
7333 48

⑤日本分類

2511C121.11  
2511A29  
2511C318.11

⑥Int.Cl<sup>2</sup>

C08L 27/06  
C08K 9/04  
(C08L 27/06  
C08L 55/02)

## 特 許 願

特許庁長官 齋藤英雄 殿

1. 発明の名称

耐衝撃性熱可塑性成形用物質

2. 発明者

住 所 ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン・マリーエンベルグ  
シュトラッセ 23

氏 名 フリードリッヒ・ハイヘル (ほか2名)

3. 特許出願人

住 所 ドイツ連邦共和国ミュンヘン22・プリンツレーゲンテン  
シュトラッセ 22

名 称 ワンカー・ヒュー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンク  
テル・ハフツング

代表者 ユルゲン・シュミット  
同 ハインツ・エーデル

国 籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルディング 電話(210)8031~5番

氏 名 (1017) 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ



## 明 細 書

1. 発明の名称

耐衝撃性熱可塑性成形用物質

2. 特許請求の範囲

a) PVC 80 ~ 98 重量多、b) 衝撃強さを改良する変性用樹脂 2 ~ 20 重量多から成る耐衝撃性熱可塑性成形用物質において、付加的に、ステアリン酸で表面処理された、粒径 0.04 ~ 0.1 μ の炭酸カルシウムが PVC に対して 2 ~ 30 重量多含有されていることを特徴とする耐衝撃性熱可塑性成形用物質。

3. 発明の詳細な説明

一般に、硬質ポリ塩化ビニルから成る成形体は、僅かなノッチ衝撃強さを有しているに過ぎない。この欠点を回避するため、成形前にポリ塩化ビニルに種々の変性用樹脂、例えばアクリロニトリル/ブタジエン/ステレン-共重合体、メタクリルエステル/ブタジエン/ステレン-共重合体、クロル化又はスルホクロル化ポリエチレン、エチレン/ビニルエステル-共重合

体又はアクリレート共重合体を混合添加する。実際に、この重合体の添加により成形用物質の衝撃強さの著しい改良は達成されるが、全混合に因して莫大な経費要因を意味する量を使用しなければならない。

更に、西ドイツ国特許出願明細書第1469886号には、微粒状の被覆された炭酸カルシウム 1 ~ 30 重量多をポリ塩化ビニル硬質混合物に使用することが記載されている。耐衝撃強さの試験はスウェーデン国規格により落下重量試験を用いて押出成形小管で行なっている。しかしながらこの混合物で達成されるノッチ衝撃試験値が大抵の使用分野で十分ではないことは明らかである。

それ故、本発明の課題は、この高度な要件を満足する耐衝撃性熱可塑性物質を製造することであつた。

本発明の目的は、a) ポリ塩化ビニル 80 ~ 90 重量多、b) 衝撃強さを改良する変性用樹脂 2 ~ 20 重量多から成り、付加的にステアリ

ン液で表面処理された、粒径  $0.04 \sim 0.1 \mu$  の炭酸カルシウムがポリ塩化ビニルに対して2～30重量多含まれていることを特徴とする耐衝撃性熱可塑性成形用物質である。

本発明で使用する添加物により、公知の耐衝撃性混合物に比べてノツテ衝撃強さに因して相乗効果を有する熱可塑性物質が得られる。この効果を当業者は予測することができなかつた。それというのも変性用樹脂の作用と充填剤（例えば被覆された炭酸カルシウムである）の作用との間には共通の作用機構が存在しないからである。むしろ、付加的な効果が一回も達成されないと予測しなければならなかつた。それというのも両方の添加物の相反する作用を配慮しなければならなかつたからである。

本発明による熱可塑性成形用物質の他の利点はその経済性である。それというのも被覆された炭酸カルシウムの使用は全混合工程に関する製造経費を低減するからである。更に、混合物は良好な剛性率（E-モジュラス）、硬底及び

引張り強さを示す。

ポリ塩化ビニルとしては、特に85～95重量多の量で例えば塊状-、乳化-及び懸濁-PVCのようなすべての常用のポリ塩化ビニル生成物が該当するが、それを下回る量、例えば10重量多までの $\alpha$ -エチレン不飽和単量体との共重合体もまた該当する。

衝撃強さを改良する変性用樹脂は大抵の場合ゴム状タイプの重合体である。そのような樹脂の例はアクリロニトリル/ブタジエン/ステレン-共重合体、アクリレート共重合体、長鎖状フマル酸エステル共重合体、特にブタジエン/ステレン/メタクリレート-共重合体及びエチレンビニルエステル共重合体或いはクロル化-又はスルホクロル化ポリエチレンである。大抵の場合に、変性用樹脂は塩化ビニルとグラフトし、それ故グラフト共重合体として使用する。一般に、衝撃強さを改良する変性樹脂は、PVCが最低4 cm Kp/cdのDIN（ドイツ工業規格）53453によるノツテ衝撃強さを達成するよ

うに作用する。そのような変性用樹脂を本発明では殆んど使用する。添加量の有利な範囲は変性用樹脂に応じて変動する。従つて、例えばアクリロニトリル/ブタジエン/ステレン-共重合体又はメタクリレート/ブタジエン/ステレン-共重合体では5～20重量多の量、エチレンビニルエステル共重合体では2～10重量多の量かつクロル化ポリエチレンでは5～20重量多の量を使用する。しかしながら殆んどの場合に使用量は5～15重量多である。ステアリン酸で被覆した炭酸カルシウムは通常の市販品であり、例えばウイノフィルS（Winofilis; I. C. I. 社製）又はソカール（Socal）U182（Solvay社製）の名前で得られる。それはステアリン酸1～5重量多を含有しかつ均一な粒径  $0.04 \sim 0.1 \mu$  を有する。比表面積は殆んど10～50、殊に15～30  $m^2/g$  である。通常の使用量は2～30重量多、殊に10～25重量多である。

場合により、熱可塑性成形用物質は、例えば

ポリ塩化ビニルに対して量0.5～3重量多の安定剤、例えばバリウムカドミウム安定剤、鉛化合物、有機錫化合物、潤滑剤及び加工助剤、例えばモンタンワックス、長鎖状脂肪酸エステル、長鎖状脂肪酸のカリウム-及びマグネシウム塩、高級脂肪アルコール、ポリエチレン、有機ポリシロキサン及びアクリレート並びに色料例えば二酸化チタン、カーボンブラック、カドミウム色料、酸化鉄色料のような無機顔料又は有機染料、例えばクロモフタルブルーのようなフタロシアニン系染料のような常用の添加物を含むしていてもよい。本発明による成形用物質は主に硬質PVC混合物に制するので、軟化剤は副次的量で使用する。

成形用物質の製造は、例えばドラムミキサー、流動ミキサー又は高速ミキサーのような公知の混合装置で行なり。生成物を粉末から加工かつまた造粒後に更に加工することができる。成形用物質を中空体、例えばびんの製造に使用すると優れている。他の適用分野はプレート、シ

ート及び成形品の製造である。

例 1

A) ポリ塩化ビニル (K-値 57) 100 部  
をジオクチル錫チオグリコールエステル 1.5 部  
、部分けん化せるモンタンエステルワックス 0.2  
部、低分子ポリエチレンワックス 0.1 部、グリ  
セリンモノリジノレート 0.6 部及び変性アクリ  
レート (K. 120 N、Röhm und Haas 社  
製) をベースとする加工助剤 2 部と一緒にヘン  
シエル (Henschel) 流動ミキサー上で 130  
℃までで混合する。

a) 混合物を混合ローラ上 160℃で5分間  
圧延しかつ試験体を製造するためにこのロ  
ーラ・シートをプレス上で10分間175  
℃及び200 at で厚さ4mmのプレートに  
圧縮する。

ノッチ衝撃強さ (cmKp / cm)

22℃で	2.0
0℃	1.9
-20℃	2.0

炭酸カルシウム10部を実験A) と同一の添加  
物と同様にして混合する。

a) 混合物を実験A) と同様にプレートに成  
形する。

ノッチ衝撃強さ (cmKp / cm)

22℃で	2.5
0℃	2.3
-20℃	2.1
-40℃	2.0

b) 混合物を実験A) に記載したようにびん  
吹込成形装置で加工する。

びん落下値 (0℃) : 実験A) と同様の試験

$h_{90}$ [m]	0.75
$\sigma \pm$ [m]	0.17
$V \pm$ [%]	22.7
$\sigma h_{90}$ [m]	0.05

1.2 m で破断率 9.3 % このびんは十分に落  
下強くない。

石粉添加による改良は僅かに過ぎない。

C) ポリ塩化ビニル (K-値 57) 100 部

-40℃

2.1

b) 粉末の流動性混合物を直径 60 mm (L/  
D 20) のスクリーンを具備しているびん  
吹込成形装置上で圧縮比 1 : 1.85 で 0.7  
mm-びんに加工する。びんで順送り落下試  
験を行なう。0℃でアニーリング後、充填  
したびんを垂直落下において 50 cm から始  
めて落下高度を 10 cm ずつ高めながら破断  
されるまで落下させる。50 % のびんが破  
れる落下高度を統計学的に測定する。 $\sigma$  =  
標準偏差、V = 誤差率。

びん落下値

$h_{90}$ [m]	0.67
$\sigma$ [m]	0.25
V [%]	37.3
$\sigma h_{90}$ [m]	0.08

1.2 m で破断率 100 % 実際にはこのびん  
は十分に落下強くない。

B) ポリ塩化ビニル (K-値 57) 90 部及  
びステアリン酸で被覆された粒径 0.075  $\mu$  の

及びメタクリルエステル/ブタジエン/ステレ  
ン-共重合体 (MBS, Kane Ace, 昭和化学  
社) を実験A) の他の配合成分と混合する。

a) 耐衝撃性の変性混合物を実験A) と同様  
にプレートに成形する。

ノッチ衝撃強さ (cmKp / cm)

22℃で	27.6 破断開始
0℃	6.3
-20℃	3.8
-40℃	3.3

b) 混合物をびん吹込成形装置上で加工する  
。

びん落下値 (0℃)

$h_{90}$ [m]	2.30
$\sigma \pm$ [m]	0.54
$V \pm$ [%]	23.5
$\sigma h_{90} \pm$ [m]	0.1

実験A) 及びB) と同様であるが、但し

1.20 m で開始、落下高度の上昇 20 cm  
MBS 変性混合物から成るびんは未変性混

合物（実験A）又は石粉添加の混合物（実験B）から成るそれらよりも遙かに耐落下性である。

U) ポリ塩化ビニル（K-値57）90部、MBS（Kane Ace）15部及び実験B）と同様に炭酸カルシウム10部を（実験A）と同じ添加物と共に混合して本発明による組成物にする。

a) 混合物を前記の実験と同様にプレートに成形する。

ノック衝撃強さ（cmKp/cm）

22℃	40.7 破壊開始
0℃	10.4
-20℃	6.0
-40℃	3.2

b) 混合物をびん吹込成形装置上で加工する。

落下値（0℃）

$h_{90} [m] > 3$

3mでびんは1個も壊れない。

この基本配合を用いて3つの実験系列を実施した。その際に第1のものは炭性用樹脂を含まず、第2のものは炭性用樹脂5部及び第3のものは15部を含有していた。各実験系列で実験を6回実施し、その際に炭酸カルシウムの割合は0～30重量部で変えた。第1表から試験体の衝撃強さ測定値が明らかである。両方の添加物を使用する際に衝撃強さの相乗的上昇が達成されることが明らかになる。

本発明による混合物から成るびんは実験C)に比べて落下強さの全く著しい上昇を示す。

## 例 2

次の基本配合から160℃で5分間圧延しかつ175℃で10分間圧縮した後でプレートを製造した。

K-値57を有する塊状PVC 70～100部  
メタクリレート/ブタジエン/スチレン-共重合体（MBS Kane Ace） 0～15部  
スチアリン酸 2.6%及び粒径0.075μを有する炭酸カルシウム（Winofil 8, I. C. I. 社製） 0～30部  
安定剤（ジオクタル錫ジチオグリコール酸エステル/グリセリンモノ脂肪酸エステル）

1.5部  
部分けん化モンタンワックス 0.2部  
ポリエチレンワックス 0.1部  
グリセリンモノリジノレート 0.6部  
炭性アクリレート 2.0部

第 1 表

PVC/CaCO <sub>3</sub> の比	MBS 0部						MBS 5部		
	100	95/5	90/10	85/15	80/20	70/30	100	95/5	90/10
ノック衝撃強さ [cmKp/cm]	2.2	2.1	2.9	3.7	3.9	4.2	2.5	4.4	5.2
22℃で									6.7
0℃	1.6	1.2	1.2	1.3	1.7	2.0	1.4	1.1	1.7
-20℃									4.1
-40℃									2.9
シヨウド-値	83	83	83	83	85	84	80	82	81
									82

## 例 3

## 実験 A

K-値 5.7 を有する塊状-PVC 100 部、安定剤（ジオクチル錫ジチオグリコール酸エステル／グリセリンモノ脂肪酸エステル）1.5 部、部分けん化モンタンエステルワックス 0.2 部、分子重約 9000 のポリエチレンワックス 0.1 部、グリセリンモノリジノレート 0.6 部、変性アクリレート 2.0 部 160℃ で 5 分間混合することにより成形用物質を製造し、これを 175℃ で 10 分間圧縮下にプレートを加工した。

## 実験 B

アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン-ブレンダックス（Blendex 301）1.5 部を一併に使用して、A に記載した配合を使用した。

## 実験 C

この配合ではアクリロニトリル／ブタジエン樹脂 1.5 部の代わりにステアリン酸で被覆した炭酸カルシウム（Winofil 8）1.0 部を使用し

PVC/CaCO <sub>3</sub> の比 ノッチ衝撃強度 [cmKp/cm]	MPS 15 部					70/30
	95/5	90/10	85/15	80/20	70/30	
23℃	31.8	39.6	30.1	13.6	8.4	81
0℃	6.7	10.9	9.3	5.6	4.4	81
-20℃	4.2	5.7	4.6	3.1	2.0	81
-40℃	3.0	3.3	2.6	1.9		81
シヨード-減さ	79	81	80	81	81	81

た。

## 実験 D

この混合法では炭酸カルシウムも変性用樹脂も使用しなかつた。

第 2 表

ノッチ衝撃強度 (cmKp/cm)	A	B	C	D
23℃	2.2	3.0	2.7	8.0
0℃	2.2	2.6	2.4	4.9
-20℃		2.3	2.0	3.8
-40℃		2.2		2.3

前記の表から、変性用樹脂及び炭酸カルシウムを使用する際にノッチ衝撃強度の相乗効果が達せられることが明らかである。

## 例 4

## 配合 A

K-値 6.5 を有する樹脂 - PVC 100 部  
エチレンビニルアセテート - 共重合体（エチレン 65 部，Elvax 150，Dupont 社製）

10 部	
粉末バリウムカドミウム安定剤	2.5 部
キレートビルダー（Mark C.）	0.5 部
オクチルエポキシステアレート	2.5 部
ヒドロキシステアリン酸	0.5 部

## 配合 B

PVC 100 部の代わりに PVC 90 部と微細石粉（Winofil 8）10 部を使用した。

第 3 表に圧縮成形板（製造：175℃ で 5 分間圧延し、175℃ で 10 分間圧縮成形した）で得られたノッチ衝撃強度を総括した。

第 3 表

ノッチ衝撃強度 (cmKp/cm)	A	B
23℃	7.4	21.2
0℃	3.8	7.6
-20℃	2.4	3.9
-40℃	1.9	2.6
B-モジュラス	22200	22300

## 例 5

塩素 3.5 部を含有するクロル化ポリエチレン

(Hafloflex 23.5) を使用して例 4 に相応する配合 5 A 及び 5 B を行なうと次のノツテ衝撃強さが達成された。

第 4 表

ノツテ衝撃強さ (cm Kg/cm <sup>2</sup> )	A	B
23°C	7.6	9.3
0°C	3.5	4.1
-20°C	2.8	3.5
-40°C	2.5	3.2
B-モジュラス	26700	27200

## 例 6

この例では例 1 から明らかである基本配合を使った。

配合 A K-値 55 の塊状-PVC 100 部、  
変性用樹脂、炭酸カルシウム

配合 B PVC 90 部、炭酸カルシウム 10 部

配合 C PVC 100 部、メタクリレート/ブ  
タジエン/スチレン-共重合体

配合 D PVC 90 部、石粉 10 部、変性用樹

脂 10 部

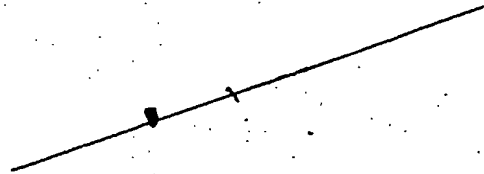
配合 E K-値 70 の塊状-PVC 100 部、  
変性用樹脂なし、炭酸カルシウムなし

配合 F PVC 90 部、炭酸カルシウム 10 部

配合 G PVC 100 部、メタクリレート/ブ  
タジエン/スチレン-共重合体 10 部

配合 H PVC 90 部、炭酸カルシウム 10 部  
、変性用樹脂 10 部。

これらの 8 個の配合から各々 175°C で 5 分  
間圧延しかつ 175°C で 10 分間圧縮すること  
により圧縮成形板を製造した。測定したノツテ  
衝撃強さは第 5 表から明らかである。



K-値はノツテ衝撃強さに対して作用するが  
、本発明による添加物は K-値が高くともかつ  
また低くとも相乗的なノツテ衝撃強さの改良を  
もたらすことが明らかである。

第 5 表

衝撃強さ (cm Kg/cm <sup>2</sup> )	A	B	C	D	E	F	G	H
23°C	2.2	2.2	5.9	8.8	3.3	5.1	13.1	17.9
0°C	2.1	2.3	4.0	4.2	3.0	3.2	7.6	9.2
-20°C	2.1	1.8	3.5	3.2	2.9	2.9	5.7	5.3
-40°C			2.6	2.2	2.8	2.3	4.2	3.6
B-モジュラス	30900	34100	26900	28700	29400	32300	27300	26930

代理人 弁理士 ローランド・ゾンデルホフ  
(ほか 1 名)

5. 添附書類の目録

- |                    |     |
|--------------------|-----|
| (1) 明 細            | 1 通 |
| ( ) <del>図 面</del> | 通   |
| (2) 委 任 状          | 1 通 |
| (3) 優先権証明書         | 1 通 |
| (4) 出願審査請求書        | 1 通 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住所 ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン・グレスシュトラッセ 3

氏名 ヨハン・パウエル

住所 ドイツ連邦共和国ヴァインヘーリング・ペウヴァーレンシュト  
ラーセ 407ア

氏名 ヘルムート・グイムメル

(2) 代 理 人

住 所 〒900 沖縄県那覇市上之原 503番地の8  
2-22-244・245(カ)  
中小企業会館 301号室

氏 名 弁護士 ラインハルト・アインゼル